醋酸ビニール工場に於ける爆発災害について

ま え が き

最近合成樹脂，合成繊維等のプラスチック工業の急速な進歩発展に伴い，アセチレン誘導体高分子物の製造は日増に増大し，品質の向上も又目覚しいものがある。

各メーカーはよりよき製品の量産に激しい競争を行いこの間安全を無視した無理な作業方法が採用されるような懸念も少くない。特にこの種工業は製造工程中で引火性，爆発性料品を多量に扱い，而も工程中激しい発熱反応を伴う場合が多く，爆発，火災等をおこす危険性が著しい，このため過去に於てこの種工業で災害を惹起した工場も尠くない。本年三月に新潟県S工場で起つた爆発災害もその一例で，この種の化学工業に於ける安全上多くの注目すべき問題を示唆するものと思われるので茲にその調査の概要を報告する。

1. 災害発生場所

所在地，新潟県。　事業場名　S合成工業株式会社。

業種　有機工業薬品製造業。

2. 発生月時　昭和29年3月16日午前7時34分。

3. 災害の種類及び被害状況

イ，災害の種類　醋酸ビニール単量体精溜缶の爆発とこれに基く火災

ロ，被害状況

死傷者　負傷者5名（火傷）

物的被害

醋酸ビニール，醋酸ブチル，エチル各工場，製品倉庫，変電所等，全焼　延680坪，損害見込額1億5千万円。

「災害現場全景」

4. 事業の概要

当工場は昭和9年11月に現在地に創立され，醋酸，アセトアルデヒドの生産を行つて来たが，昭和13年12月，今回焼失した醋酸エチル工場を建設し，液相法による醋酸ビニールの製造及び醋酸エステル類の製造も始めたものである。

昭和24年10月に気相法醋酸ビニール工場を建設したがこれは最近迄本格的使用に至らず経過，昨年12月に至り漸くその使用を開始したものである。

災害発生当時の生産状況は醋酸2300ton/年，醋酸ブチル430ton/年，醋酸エチル2200ton/年，アセトアルデヒド4500ton/年，醋酸ビニール50ton/年であつた。尚醋酸ビニールは単量体のみを生産して居た。

醋酸ビニール単量体の気相合成法は原料の醋酸，アセチレンを各々の製造工場から合成工場へ配管により導き，醋酸は蒸発器で気化し，アセチレンをその蒸発器中に吹き込み，この混合気体を熱交換器，ガス予熱器を経て反応器に送り，150～200°C の温度で活性炭を担体とする醋酸鉛を触媒として醋酸ビニール単量体を合成するものである。生成気体は冷却して未反応アセチレンを回収した後蒸溜し，未反応醋酸，アルデヒド類を分離する。かくして出来た粗製醋酸ビニール単量体は精溜缶に送り，精製した後瓶詰，缶詰し出荷する。

今回，災害の発生した工程は29年3月1日より開始した再精製工程で，精溜された醋酸ビニール単量体を隣室のブチル工場へ移して実施して居たものである。

再精装置は壁際に設備され，精溜缶は1階に，精溜塔は2階に，冷却器は3階に置かれ，作業者は2階に於て，加熱，冷却，計測，仕込等の作業に従事する。労働時間は一昼夜三直制で一直三名の労働者が精溜作業に当り，午前7時45分が一直の作業時であつた。

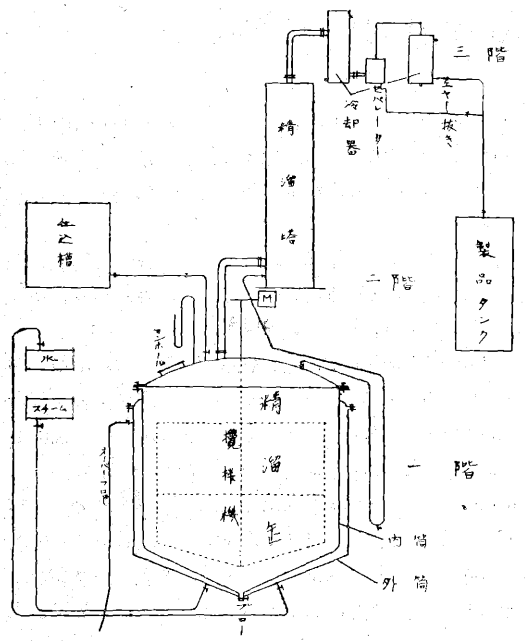
5. 再精溜作業の操業状況と災害発生状況

(1) 常時の操業状況　　（第1図参照）

a 設備　再精溜装置は仕込槽，精溜缶，精溜塔，冷却器，製品タンクとこれに附属するマノメーター，温度計，攪拌機，セパレーター，流量計より成り，冷却水，加熱用蒸気は2階のヘッダーから夫々各装置に送られていた。

b 作業状況　精溜された醋酸ビニール単量体は仕込槽に仕込まれ，次いで計量されて約770l（750kg）が精溜缶（内径120cm，深さ120cm，内容積 $1m^3$，ジヤケット付き，18—8鋼製）に仕込用パイプから仕込まれる。そのまま常温で約30分間攪拌した後，試料を採取して分析する，分析結果によつて投入量

(第1図)



両精溜装置フローシート

を定め，約0.1%（重量比）の過酸化ベンゾイル(醋酸ビニール 15l 溶液として）を採取後20分後上部マンホールより投入する。投入直後ジヤケット内の水を蒸気で加熱し，内容物が僅に還流する程度迄温度を上げこのまま調節し，20分間加温を続ける。その後ハイドロキノン約 0.05%(重量比）を 15l の醋酸ビニールに溶解して，仕込パイプから投入し，再び加温し，75°C～80°C の程度で蒸溜を行う。蒸溜は1時間200l の放出量で終る迄4時間を要する。蒸溜終了後約30l の残渣を底部ブローパイプより取り出す。

(2) 災害発生状況

昭和29年3月16日午前6時頃，3月1日より始めて第30回目に当る再精溜作業を開始し，過酸化ベンゾイル，570gを投入し午前7時3分に 73°C 上昇した。次いで同23分にハイドロキノンを投入する予定であつた。処が7時17分頃マノメーターより内部の醋酸ビニール蒸気が噴出し出したので作業者は慌てて予定より早目にハイドロキノンを投入すべくバルブを開いた。しかし噴出する蒸気で投入が出来ず，急いでジヤケットに冷却水を送つたが益々噴出甚しく，作業中の労働者2名の中1名Aが緊急指示を受けるため社宅へ向つた。他の労働者Bは尚監視を続けて居たが，三階のエヤー抜きから冷却して液化した醋酸ビニール単量体が溢出し，他方マノメーターより噴出する蒸気と相俟つて附近にビニール蒸気が充満し，為に其の場に居たたまれず，隣室の気相合成工場へ退避した。

7時34分頃に至り，突然精溜缶が大音響と共に爆発し，同時に同工場に火災を発生した。

爆発した精溜缶は外筒と内筒底部鏡板が一階床面に約30cm めり込み，蓋部（内筒）ははねとんで二階天井アングルに引掛かり，又精溜塔は真二つに割れて二階床面に倒壊した。

この爆発によりエチル工場との間仕切壁はその半分が破壊され，火災は忽ちエチル工場気相合成工場に拡がり，更に隣接の木造製品倉庫に延焼，変電室も全焼して午前8時30分頃鎮火した。この為醋酸ビニール合成工場，エチル工場ブチル工場の設備，機械は殆ど破壊され床，屋根，壁も殆ど吹き飛ばされた。

前記労働者Bは退避に際して火傷を負い，又エチル工場勤務労働者 C，D の2名は爆発個所附近の更衣室へ入浴から帰つて来た時異常状態を発見，退避して一階階段を降りた時に火焔を受け，エチル工場作業中の労働者Eは爆発と同時に一階入口より脱出せんとする際同様火焔を受けた。又午前7時45分よりの勤務途上にあつたビニール工場勤務のEは一階入口を入らんとする際に火焔を受け夫々軽い火傷を負つた。幸い勤務の交替時でもあり，他の労働者が作業して居なかつたこと，及び退避が素早く行はれたこと等により，死亡，重傷の如き重大犠牲者を出さずに済んだ。（第2・3図参照）

6. 災害原因の検討

本災害の直接原因は精溜缶の爆発にあるが，精溜缶の爆発原因を考察して見ると次の二つが考えられる。

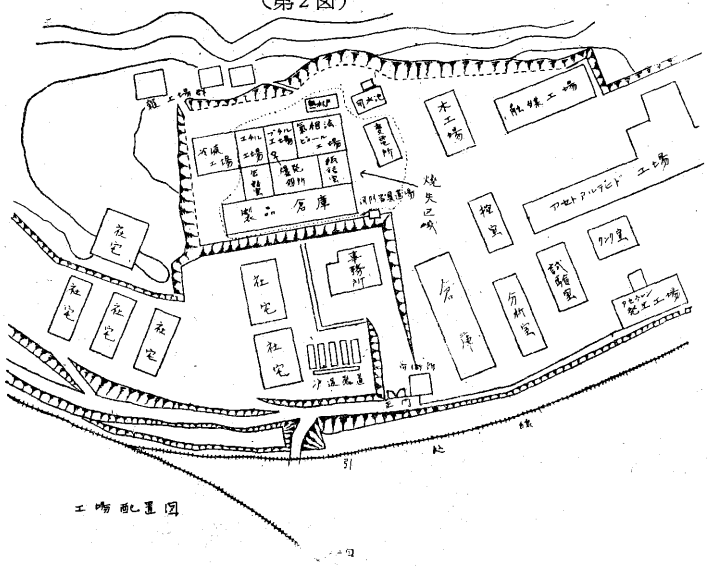
(1) 送給蒸気の調節誤りによる過熱とこれによる内部蒸気圧の急上昇

(2) 精溜缶内における急激な化学反応に基因する，異常圧力の発生

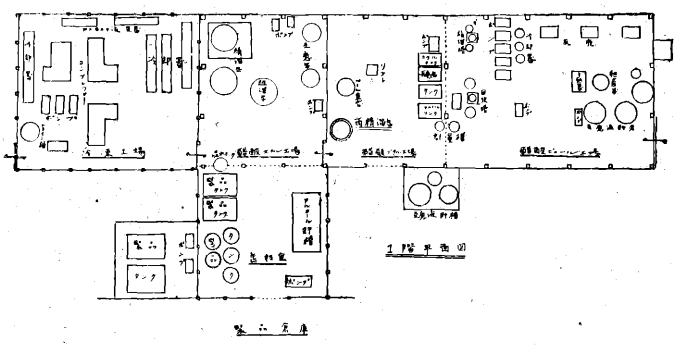
(1)については加熱はジヤケット内の水を加熱する所謂間接加熱で，しかもジヤケットにはオーバーフローパイプも附属して居り，精々 100°C以内に温度を上昇させるのみである。（蒸気はヘッダーで1気圧に減圧されている）たとへ加熱方法に誤りがあつて内部蒸気圧を上昇せしめたとしても精溜塔への直結管の内径は3吋であり，弁もなく3階エヤー抜きに至る間密閉されて居ないこと，マノメーターも少量の水が封入されて居るに過ぎないこと等から爆発に至る高圧蒸気の発生を生ずるとは先づ考えられない。

(2) については急激な化学反応を発生する条件としては内容物が問題となる。即ち 73°C 迄加熱された醋酸ビニール単量体と過酸化ベンゾイルの関係を明かにせねばならない。

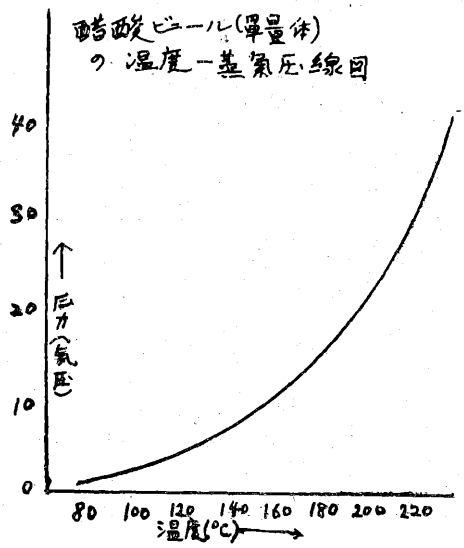
（第2図）



（第3図）



（第4図）



又爆発した精溜缶の構造自体も問題となる。

a 醋酸ビニール単量体の性質と重合反応の特性について

イ，醋酸ビニール単量体の性質

$CH_2 = CH - OCOCH_3$ は分子量86，沸点73°C，融点−7°c，屈折率 $N_D^{20} = 1.3958$，比重 $D^5 = 0.953$（H_2O を1とする）の性質を有する常温では無色，特有の芳香を有する液体である。燃焼熱 495kcal/gmol，蒸発潜熱 7.8kcal/gmol。醋酸ビニール蒸気の空気との混合爆発範囲は1％以上又比重は空気の2.7倍である。

蒸気圧は沸点に於ては760mm(水銀柱)であるが，温度の上昇と共に急速に大となる。（第4図参照）

上記の性質から醋酸ビニール単量体は極めて易燃性であり，又空気との混合爆発範囲も広い故危険な性質と云うことが出来る。

更にその重要な性質は容易に重合するという性質である。

ロ，醋酸ビニール単量体の重合反応

ポリ醋酸ビニールへの重合反応は附加的重合反応である。即ち活性化された単量体に次々と他の単量体が附加し，多量体を形成し之が活性化されて益々多くの単量体を附加し，所謂連鎖的生長により形成せられる。反応も連鎖反応である。

$$CH_2=CH\rightarrow CH_3-\underset{\times}{CH}-\underset{\times}{CH}=\underset{\times}{CH}\rightarrow\cdots\cdots\cdots\cdots$$

活性体の構造はフリーラヂカル（遊離基）と考えられ，活性化エネルギーは触媒により与えられ，温度の高い場合は活性化が進み，反応速度も急進する。反応温度10°C を高めた場合2倍の反応速度を示すと云はれて居る。

重合に際しては20～30kcal/mole の発熱が認められる。

又重合反応には誘導期間が認められ，この期間を過ぎると急速に反応を示す場合もあり，期間が長い程急激な反応を起し易く，その為分子量の低くあまり品質の良好でないポリマーが生成されると云はれて居る。しかし誘導期の長短の原因についてはクロトンアルデヒドその他夾雑物の量やふんいきによつ

て異ると云はれ，温度が高い場合，触媒の多い場合夾雑物の少い場合は短時間であると云はれる。しかし誘導期間の短い度合（活性度）そのものについては未だ判然とせず，実験的データーの文献があるに過ぎない。

尙重合率と時間の関係では重合率が20%～80%の間は急速に反応が進むので，重合率，時間図ではS字線をなす。

これら重合反応は触媒を与えることにより生ずるが常温でも酸素や日光により容易に重合し，空気中で高温に熱すれば触媒無しでも可成り速い速度で重合する。

触媒として過酸化ベンゾイルはよく使用されるが，極めて反応し易い粉末で，醋酸ビニールに易溶性であつて，通常重合せしめる場合には1%程度を使用する。条件や重合物の目的により投入量，投入法，重合法も異る。

重合方法には塊状重合，溶液重合，乳化重合，パール重合等の方法があるが，この中塊状重合のみが直接過酸化ベンゾイルを加える方法である。塊状重合では反応も激しく，生成する反応熱がそのまま醋酸ビニールを加温することになり，温度調節が難しく，過酸化ベンゾイルを除々に投入する，最初の加温を少くして自己の反応熱る利用せしめて冷却効果の良い容器を使用する，或は連続式に流して行く，或は抑制剤を併用する，等色々の方法が必要とされて居り，特に量をあまり大にすると危険であるとされて居る。

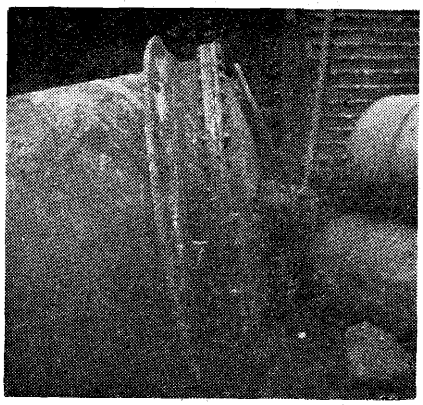
b 再精溜作業の検討

当時の再精溜作業について考えると，醋酸ビニール，過酸化ベンゾイルの性質，及び温度調節の手作業，温度計の位置が直接液温を計測して居ない等の条件から塊状重合を起す可能性は充分認められる。即ち(1)液温を直接計測してない。(2)加温時間が非常に短い。(3)沸点という高温度迄缶内蒸気温度を上昇せしめて居る。(4)量としては少いが0.1%程度の過酸化ベンゾイルを直接一度に加へて居る。(5)抑制剤のハイドロキノンを入れ損つている。(6)量的に800lの多量では活性化され反応を開始した際の反応熱の除去が困難である。等が考へられ災害発生状況から見ても明かに重合反応を起したものと認められる。

c 再精溜缶の検討

爆発した再精溜缶はその破壊状況を見ると，内筒底部鏡板曲部より鏡板が切断され，同時に外筒と内筒と結合している，上部のボルト(Fe，径16mm，48本)が切断され蓋板は多少へこんで居る。内筒は内径1200mm，深さ1200mm，底部鏡面は缶胴に対し円錐形に約80°の角度に突き合せ溶接され，取り付け部分は50mmの半径でRを取つてある。材料は18-8鋼，厚さ6mmである。外筒は軟鋼板（6mm厚さ）を使用し，内筒とは上部で厚さ20mmのフランヂにボルト締めされ，底部はブローパイプで溶接されて居る。蓋板も内筒と同一材料であるが，楕円形マンホール（350×280mm）が取り付けられ，中央には攪拌機，内径3吋の精溜塔への直結管，内径12mmの仕込管，還流管，マノメーターが取りつけてある。

「裂開した底部」



「再精溜缶の蓋部」

蒸溜中は直結管，マノメーターの外はすべて密閉される，外筒には底部に水及び蒸気導入管(夫々内径18mm)が，又上部にはオーバーフローパイプが取り付けてあり，オーバーフローパイプの外にいづれもバルブが取り付けてある。

この再精溜缶は昭和20年に製作され，一時液相法によるポリ醋酸ビニールの製造に当つて重合缶として使用され，その後放置してあつたもので腐蝕が相当進んで居る点が認められた。

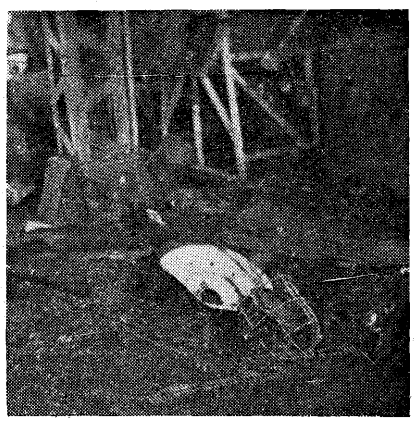
今800l（780kg）の醋酸ビニールが重合したとすると重合熱の総計は $20\times\frac{780000}{86}=181.400$kcal以上となる。

これが短時間の中に発生されると全部の醋酸ビニールを蒸発せしめても尚多量の熱エネルギーが残るし，短時間の中に冷却させねば加速度的に温度，蒸気圧が大となる。量的に非常に大であるから，局部加熱も起り，反応速度も非常な速さとなる。

結局爆発的な反応を生ずるわけであるが，この缶の冷却能力は，内筒の伝熱面積は約 5.8m² 程度に過ぎないから，不完全と云へる。即ち面積 Fm²，伝達距離dm，温度差 $t_1 \sim t_2$°C，伝達時間S時間なる場合伝導される熱量 Qkcäl は次式で表はされる，

$$Q = F \cdot \frac{\lambda}{d} (t_1 - t_2) S \quad \lambda\text{は材質に特有な恒数}$$

これによると時間が短い時は面積が余程大でなければならぬことが分る。当時開放されてあつたのは精溜塔への連絡管（内径3吋）とマノメーターのみであり，これは加速度的な温度上昇に際しては異常蒸気圧の放出は不可能である。又圧力容器として設計されたものでもなう。このことが短時間の中に破壊圧力迄行つて破壊爆発したものと考えることが出来る。



「破壊した防爆電燈」

d 火災発生原因について

当時の作業場の状況では火気の使用もなく，屋外よりの飛火，作業者の打撃，磨擦等の行為も考えられず，又電気設備も防爆構造であつた等のことから，精溜缶の爆発により，防爆型電燈の破壊その他打撃衝撃による火花，熱が点火源となり，爆発現場に充満した醋酸ビニール蒸気が空気と混合し1％以上の爆発限界を超えて居た為に更に爆発的燃焼を発生し，各作業場が近接して居り，工程毎に区劃もされず，エチル工場との間の仕切壁も精溜缶の爆発で破壊する程度の簡単なものであり，而も壁，床，天井もスレート，薄鉄板に過ぎないので吹き飛ばされた為，附近に多量に存在して居た醋酸エチル，ブチル粗醋酸ビニール等の引火性物質を燃焼せしめ，更に近接している木造平屋の倉庫迄容易に延焼してかかる大火災を生じたものと考えられる。

消火設備としては同工場内にも消火器，消火栓が設けられてあつたが，労働者が全員退避した事，火勢の激しいことが消火不可能をもたらし，約6ケ所に設けられてあつに屋外消火栓は全部使用すると水圧低下を来す状態であつた。又地理的にも非常に不良であつたことが多量の製品，高価な機械設備を全滅せしめた原因であると思われる。

e 再精溜作業の実施理由とその欠陥

当工場がかかる再精溜を実施するに到つた理由は製品である醋酸ビニール単量体の活性度を高める（即ち不純物の混入量を極端に微少とする）ことを発注者より要求せられ，納期を急がされたためといわれる。精製単量体に混入して居る 0.01％ 程度のクロトンアルデヒドその他不純物類を酸化除去し 0.001％以下にすると良い結果が出るという実験的文献により，爆発前一ケ月半前から実験を行つた所大体所期の目的を得られたので早速工業的に始めたのである。

しかし実験室に於けるデーターから直に工業的生産に移すことに問題がある。過酸化ベンゾイルは不純物の酸化に有効であるが，同時に重合反応を生ぜしめる。特に不純物の混入率が少くなる（酸化がすすむと）と，直ぐに反応が生ずるから，重合反応をおこさないで而も好結果を得たいという試みは検討を要する問題で，酸化が早いか重合が早いか全く不明であり，実験室では冷却効果や熱伝導も割に簡単であるから，極く少量の反応熱は温度計にも現れないが，工業的には問題であり，かかる危険性の多い作業は充分な中間実験を経て始めて工業化が可能である。

この種の未解決の多い作業を単に営業的な理由から，しかもその場しのぎの設備と方法で実施したことは本災害の最も大きな原因ということが出来よう。

f その他

爆発当時の作業者はA，Bが共に経験の浅い者で，主任であつたHは過酸化ベンゾイル投入前に早退して居り，操作がすべて手作業であつた点から操作の確実性に余り期待し得ない。特に主任が重要な工程を前に早退したことも本災害の一つの問題点と云へよう。

むすび

以上調査の結果を綜合し，類似災害の再度防止の上に次のようなつのことが考たられる。

1. かかる新しい作業工程を採用する際には予め充分な研究と中間試験を行うことである。
2. かかる新しい作業工程に使用する装置，器具類は最も作業に適したものを使用して間に合せで代用しない。

3. かかる危険性の多い作業にはなるべく手操作を排し自動化する。測定は特に慎重を期する。

4. 醋酸エチル，ブチル，ビニールその他引火性料品を多量に扱うのであるから建築物は現場毎に安全に防火壁で仕切り，他への延焼するおそれのない様な構造にする。

5. 原料や製品倉庫は取扱う物質から考へて木造でなく完全な耐火構造とする。

6. 工場は立地条件を考へて設置し，その特性に応じて完全な消火施設を設け，その効力を定期的に試験する，

これ等の方策が今後同種災害を防止する上に考慮すべき対策であると結論出来よう。

特に経営者の安全に対する熱意が災害防止の鍵を握つて居ることも明白である。

研究部　化学課　労働技官　　内藤道夫